

<p>2000-407092/35 E17 J04 MITSUBISHI CHEM CORP 1998.11.05 1998-313824(+1998JP-313824) (2000.05.23) C07C 45/50, B01J 31/22, C07C 47/02 // C07B 61/00 Manufacture of aldehyde involves performing hydroformylation - by maintaining change in carbon monoxide partial pressure to reaction condition limit so that reaction conversion of unsaturated compound is unaffected C2000-123540</p>	<p>E(10-D1B, 10-D1C) J(4-E4B) N(2-E2, 5-B, 5-C, 5-E1)</p>
<p>NOVELTY - Aldehyde is manufactured by reacting an unsaturated compound in presence of catalyst containing at least rhodium and an organic phosphite, with hydrogen and carbon monoxide. The change in carbon monoxide partial pressure is maintained to the reaction condition limit, so that the conversion ratio of unsaturated compound is not affected and the reaction is performed.</p> <p><u>USE</u> For manufacturing aldehyde.</p> <p><u>ADVANTAGE</u> Industrial utilization is enhanced as the reaction rate of unsaturated compound is controlled easily and stably. The reaction</p>	<p>uses carbon monoxide and hydrogen that can be easily mixed.</p> <p><u>INORGANIC CHEMISTRY</u> Preferred Method: The reaction is performed by continuous flow system. referred Conditions: Reaction conversion ratio, x of unsaturated compound is $\pm 0.3\%$ or less when 1 barometric pressure of carbon monoxide supplied to reaction system is altered and reaction conversion ratio, y of unsaturated compound changes when 1 barometric pressure of hydrogen supplied to reaction system, is altered. The hydroformylation reaction is performed when modulus of y is greater than modulus of x.</p> <p><u>ORGANIC CHEMISTRY</u> Preferred Compound: The unsaturated compound is 3-20C or 4-20C aliphatic olefin. The organic phosphite is monophosphite. The conversion ratio of unsaturated compound is 70% or more.</p> <p><u>EXAMPLE</u> JP 2000143572-A+</p>

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A mixture of mixed octene (containing 16 % of n-octene, 66 % of 3-methyl heptene and 18 % of 4-dimethyl hexene) and m-xylene, mixed in a volume ratio of 9:1, was continuously supplied to the reaction vessel. Subsequently, mixed gas containing 25 kg of hydrogen and 50 kg of carbon monoxide (where H₂:CO was 1:1) was continuously supplied to the reaction vessel and temperature was set to 140 °C. The reaction was performed for 5 hours in presence of rhodium dicarbonyl acetylacetonato [Rh(CO)₂ (acac)] and tris (2,4-di-*t*-butyl phenyl) phosphite (catalyst) to obtain aldehyde. The octene conversion ratio was found to be 97 % and the variation rate of reaction conversion ratio with change in hydrogen or carbon monoxide partial pressure was found to be in the range of 94.8-97 %.

(SK)

(13pp3311DwgNo.0/0)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-143572
(P2000-143572A)

(43) 公開日 平成12年5月23日 (2000. 5. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 7 C 45/50		C 0 7 C 45/50	4 G 0 6 9
B 0 1 J 31/22		B 0 1 J 31/22	Z 4 H 0 0 6
C 0 7 C 47/02		C 0 7 C 47/02	4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-313824

(22) 出願日 平成10年11月5日 (1998. 11. 5)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 高木 雅敏

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 浦田 尚男

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルデヒド類の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ヒドロホルミル化反応系中の反応速度を、容易に且つ安定に制御することのできる方法を提供する。

【解決手段】 少なくともロジウムと有機ホスファイトから成る触媒の存在下に、不飽和化合物を水素及び一酸化炭素と反応させてアルデヒド類を製造する方法において、CO分圧の変化が、不飽和化合物の反応転化率に実質的に影響を与えないような反応条件領域に維持しつつ反応を行う、即ち、CO分圧を1気圧変化させた場合に不飽和化合物の反応転化率の変化する割合 x が $\pm 0.3\%$ 以下となる反応条件領域、あるいは反応系に供給する H_2 分圧を1気圧変化させた場合の反応転化率の変化する割合 y との関係が $|y| > |x|$ となる反応条件領域で反応を行うことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともロジウムと有機ホスファイトを含む触媒の存在下に、不飽和化合物を水素及び一酸化炭素と反応させてアルデヒド類を製造する方法において、一酸化炭素分圧（CO分圧）の変化が、不飽和化合物の反応転化率に実質的に影響を与えないような反応条件領域に維持しつつ反応を行うことを特徴とするアルデヒド類の製造方法。

【請求項2】反応系に供給するCO分圧を1気圧変化させた場合に、不飽和化合物の反応転化率の変化する割合 x が $\pm 0.3\%$ 以下となるような反応条件領域で反応を行う請求項1に記載のアルデヒド類の製造方法。

【請求項3】反応系に供給する H_2 分圧を1気圧変化させた場合の反応転化率の変化する割合 y と、CO分圧を1気圧変化させた場合の反応転化率の変化の割合 x との関係が、 $|y| > |x|$ となるような反応条件領域で反応を行う請求項1又は2に記載のアルデヒド類の製造方法。

【請求項4】不飽和化合物の反応転化率が70%以上となる反応条件領域で反応を行う請求項1～3のいずれか1項に記載のアルデヒド類の製造方法。

【請求項5】反応を連続流通系により行う請求項1～4のいずれか1項に記載のアルデヒド類の製造方法。

【請求項6】不飽和化合物が、炭素数3～20の脂肪族オレフィン性化合物である請求項1～5のいずれか1項に記載のアルデヒド類の製造方法。

【請求項7】不飽和化合物が、炭素数4～20の内部オレフィンである請求項6に記載のアルデヒド類の製造方法。

【請求項8】有機ホスファイトが、モノホスファイトである請求項1～7のいずれか1項に記載のアルデヒド類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくともロジウムと有機ホスファイトから成る触媒の存在下に、不飽和化合物を水素及び一酸化炭素と反応させてアルデヒド類を製造する方法に関するものである。詳しくは、本発明は、反応系中の反応速度を安定に制御することのできるアルデヒド類の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】オレフィン性不飽和化合物と一酸化炭素及び水素を反応させてアルデヒドを製造するに際し、有機リン化合物で変性されたロジウムをヒドロホルミル化用触媒として用いることが可能であることは公知である。また、ここで有機リン化合物として、有機ホスファイト化合物が適用できることも公知である。例えば特開昭57-123134には、特定のホスファイト配位子で変性されたヒドロホルミル化触媒を用いるオレフィンのヒドロホルミル化法が記載されている。また、Org

anometallics 14, 1995, 34-43や特開平4-164042には、ロジウム-単座ホスファイトを触媒として用いたヒドロホルミル化反応が記載されており、ロジウム-ホスフィン系より大きいヒドロホルミル化速度が得られることが示されている。また、Organometallics 1996, 15, 835-847には、種々の有機二座ホスファイトを配位子とするロジウム触媒を用いたヒドロホルミル化反応が示されている。

【0003】更に、WO97/20801では、特定のCO分圧範囲内でヒドロホルミル化反応を行うことにより、触媒の安定化が可能になることが示されている。ここでは、ロジウム-オルガノポリホスファイト配位子の存在下にオレフィン性不飽和化合物をヒドロホルミル化するプロセスにおいて、反応速度がCO分圧の減少に伴い増加し、CO分圧の増加に伴い減少する様なCO分圧下で反応を行うことにより、本質的な触媒不活性化が抑制されることが記載されている。ここで言う「反応速度がCO分圧の減少に伴い増加し、CO分圧の増加に伴い減少する様なCO分圧下」とは、反応速度がCO分圧に対して負の次数を持つようなCO分圧の領域（Negative Order）に相当する。

【0004】従来、ロジウム-ホスファイト触媒を用いる脂肪族オレフィンのヒドロホルミル化反応系で報告されているのは、反応速度がCO分圧変化に対して「Negative Order」の関係となる領域で反応が行われている報告が大多数である。たとえば、前述したOrganometallics 14, 1995, 34-43においては、1-オクテンやシクロヘキセンといった脂肪族オレフィンの基質に対する反応は、ヒドロホルミル化の反応速度がCO分圧に対し負の大きな次数を持つ領域で行われている。一方、スチレンを基質とした場合には、CO分圧に対する次数が正の領域又は負の領域でのヒドロホルミル化反応が示されており、スチレンのような芳香族オレフィンを基質とした場合と一般の脂肪族オレフィンを基質とした場合の反応機構の違いが議論されている。また、Organometallics 1996, 15, 835-847では、基質として1-オクテンが用いられているが、上記文献と同様に、ヒドロホルミル化反応速度がCOに対して負の次数（約-0.65次）を持つ領域で反応が行われている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述したような従来法のように、反応速度が H_2 分圧に対して正の次数を持ち、且つCO分圧に対して負の次数を持つ反応条件でヒドロホルミル化反応を行う際には、反応速度を高くするためには H_2 分圧のみを高くする必要があった。つまり、入手容易なオキシガス（ H_2 /CO比が約1/1）の他に、更に反応に必要とされない多量の H_2 を反応系に加えて反応速度を制御する必要があった。その上、ヒ

ドロホルミル化反応では H_2 とCOが実質的に1:1のモル比で消費されるため、供給ガスの H_2 /CO比率が1/1から大きくはずれる場合には、ガス供給部とガスバージ部で H_2 /CO比率が大きく異なってしまう。工業的に有利なプラグフロータイプの反応器を用いる場合、反応器の部位によって分圧が異なることは、最適条件でのドロホルミル化プロセスの運転が困難になるという点で問題となる。このような問題を回避し、実用的な反応速度で反応を行うためには、高価な完全混合型反応器を用いて低CO転化率で反応を行うという、非効率なプロセスを採用する必要があった。

【0006】これに対し本発明者らは、Rh-有機ホスファイト触媒を用いるドロホルミル化反応において、CO分圧の変化に対し反応転化率を実質的に変化せず、CO分圧を高くしても実質的に反応転化率の低下のない領域でドロホルミル化反応を行うことにより、反応速度の制御が容易な反応系を達成できることを見いだした。即ち、CO分圧の影響を無視できるために、反応速度を制御する際に、 H_2 分圧の反応速度への影響を考慮して、工業的に入手容易なオキソガスのみを制御することで、所望の反応速度が得られるように全圧を設定することが可能になる。本発明を用いれば、プラグフロー型反応器を用いても反応器内各部の H_2 /CO比率は実質的に一定となるため、最適条件を容易に且つ安定に維持しつつ運転することができ、反応プロセスを組む上で極めて有利となる。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の要旨は、少なくともロジウムと有機ホスファイトを含む触媒の存在下に、不飽和化合物を水素及び一酸化炭素と反応させてアルデヒド類を製造する方法において、一酸化炭素分圧(CO分圧)の変化が、不飽和化合物の反応転化率に実質的に影響を与えないような反応条件領域で反応を行うことを特徴とするアルデヒド類の製造方法、に存する。

【0008】

【発明の実施の態様】以下に本発明を詳細に説明する。本発明は、ロジウム-有機ホスファイト系触媒の存在下に、不飽和化合物をドロホルミル化反応させる方法において、CO分圧の変化が、不飽和化合物の反応転化率に実質的に影響を与えないような反応条件領域に維持しつつ反応を行うことを特徴とするものである。本発明における「CO分圧の変化が、不飽和化合物の反応転化率に実質的に影響を与えない条件領域」とは、反応系中のCO分圧が変化しても、工業プロセスを運転する上で、ドロホルミル化反応の反応速度に実質的に影響を与えない領域である。具体的には、同一滞留時間で反応を行う際、CO分圧を1気圧変化させた場合に、不飽和化合物の反応転化率の変化する割合が、通常 $\pm 0.3\%$ 以下、好ましくは $\pm 0.2\%$ 以下、更に好ましくは $\pm 0.$

15%以下となる反応領域と規定される。或いは、同様に、同一滞留時間で反応を行う際、CO分圧を10%変化させた場合に、不飽和化合物の反応転化率の変化する割合が、通常 $\pm 0.5\%$ 以下、好ましくは $\pm 0.4\%$ 以下、更に好ましくは $\pm 0.3\%$ 以下となる反応領域とも規定される。

【0009】本発明においては、更に、反応系に供給する H_2 分圧を1気圧変化させた場合の反応転化率の変化する割合 y と、CO分圧を1気圧変化させた場合の反応転化率の変化する割合 x との関係が、 $|y| > |x|$ となるような反応条件領域で反応を行うことにより、CO分圧の反応速度への影響を無視することができ、 H_2 分圧の反応速度への影響を考慮して、オキソガス(H_2 /CO)圧のみを調節して、反応速度をより安定に制御することが可能となるため好ましい。

【0010】本発明では、上述したような、CO分圧の変化が反応転化率に実質的に影響を与えないような反応条件領域であれば、反応転化率は特に制限されないが、不飽和化合物として混合オレフィンを使用する場合には、あまり反応転化率が低いと、不飽和化合物中の不活性なオレフィンが反応系中に蓄積することがある。従って、本発明においては、反応転化率が70%以上、更には80%以上、特に85%以上となる条件下で反応を行うことが好ましい。そして、このように反応転化率の高い領域でも、上述したような x 値と y 値が好ましい範囲となる反応条件領域となるように反応を行うことが好ましい。

【0011】本発明で用いられる不飽和化合物とは、分子内に1つ以上の不飽和結合を有する炭化水素化合物であり、中でも炭素数3~20の脂肪族不飽和化合物が好ましく、具体的には、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン及びこれらの構造異性体等が挙げられる。直鎖状のものと分岐したものが存在するものについては、そのいずれでも良いが、本発明においては、特に、少なくとも内部オレフィン、具体的には炭素数4~10、特に6~10の内部オレフィン、特にオグテン類を含む不飽和化合物を用いるのが好ましい。また、単一化合物でも、2種類以上のオレフィン化合物の混合物であっても良い。

【0012】本発明で用いられるロジウム化合物としては、ロジウムの0価もしくはカチオン性の化合物であり、例えば、Rh(NBD)(acac)、Rh(COD)(acac)、Rh(acac)₂、[Rh(COD)Cl]₂、[Rh(NBD)Cl]₂、Rh(CO)₂(acac)、Rh₄(CO)₁₂やRh₆(CO)₁₆のようなロジウムカルボニルクラスター類などが用いられる。

【0013】有機ホスファイトとしては、トリアリールホスファイト、トリアルキルホスファイト、アルキルアリールホスファイトなど、任意の有機ホスファイトを用

いることができる。また、これらのホスファイト構造を同一分子内に複数個有する、ビスホスファイト、トリスホスファイトなどのポリホスファイトも用いることができる。これらの有機ホスファイトのうち、モノホスファイトは、リン原子を含む環状構造を有していないものと、このような構造を有するものとに大別することができる。前者は下記の一般式(1)で表される。

【0014】

【化1】

$P(OR^1)(OR^2)(OR^3) \dots (1)$
 式中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基など炭素数1~30の炭化水素基又は炭素数5~30のヘテロ芳香族炭化水素基を表し、これらにはヒドロホルミル化反応を阻害しない置換基が結合していてもよい。このような置換基としてはハロゲン原子や、炭素原子1~20個を有するアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基などが挙げられる。一般式(1)で表される有機ホスファイトのうちでは $R^1 \sim R^3$ のうちの少くとも1つが、置換アリール基であるのが好ましい。

【0015】一般式(1)で表される有機ホスファイトとして特に好ましいのは、 $R^1 \sim R^3$ のすべてが置換アリール基であるものであり、中でも炭素数1~5の炭化水素基を置換基として有する置換アリール基であるものである。このような有機ホスファイトのいくつかを例示すると、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-*t*-ブチル-4-メトキシフェニル)ホスファイト、トリス(*o*-フェニルフェニル)ホスファイト、トリス(*o*-メチルフェニル)ホスファイト、ビス(3,6-ジ-*t*-ブチル-2-ナフチル)(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(3,6-ジ-*t*-ブチル-2-ナフチル)(2-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(3,6-ジ-*t*-ブチル-2-ナフチル)ホスファイト、トリス(3,6-ジ-*t*-アミル-2-ナフチル)ホスファイト等が挙げられる。モノホスファイトのうちリン原子を含む環状構造を有するものは、下記の一般式(2)で表される。

【0016】

【化2】



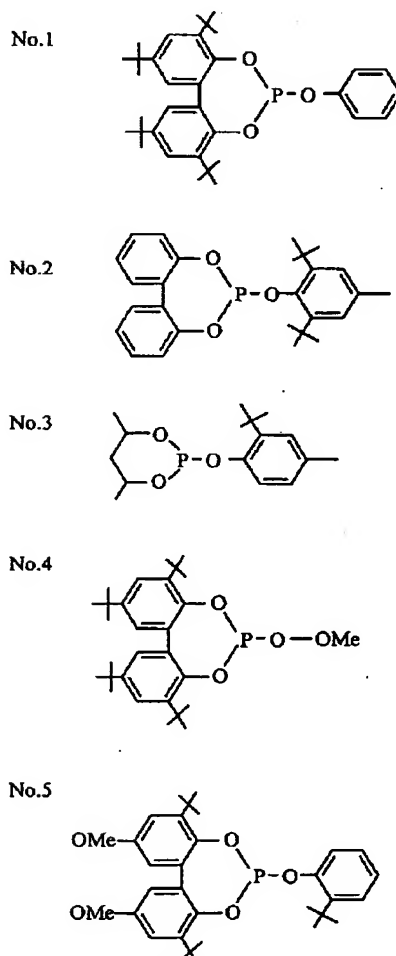
【0017】式中、Zは炭素鎖中にヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を表し、Yは置換されていてもよい炭化水素基又はヘテロ芳香族炭化水素基を表す。一般式(2)において、Yは置換アリール基である

のが好ましい。またZは、炭素鎖中に酸素、窒素又は硫黄原子のようなヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基、アリーレン基又は両者の混成基であるのが好ましい。このような2価の炭化水素基としては、アルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基、窒素原子にアルキル基が結合していてもよいアルキレンアミノアルキレン基、アルキレンチオアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、ビアリーレン基、アルキレンアリーレン基、アリーレンアルキレンアリーレン基、アリーレンオキシアリーレン基、アリーレンオキシアルキレン基、アリーレンチオアリーレン基、アリーレンチオアルキレン基、又は窒素原子にアルキル基が結合していてもよいアリーレンアミノアリーレン基もしくはアリーレンアミノアルキレン基などが挙げられる。上記したリン原子を含む環状構造を有する有機ホスファイトのいくつかを下記の表-1に示す。

【0018】

【表1】

表 - 1

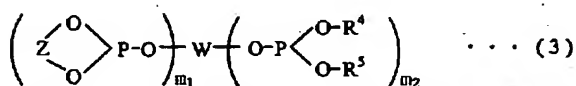


【0019】本発明で配位子として用いる、分子内に2

個以上のホスファイト構造を有するポリホスファイトは、下記の一般式(3)で表される。

【0020】

【化3】



【0021】式中、Zは(2)式におけると同義であり、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などの炭素数1~30の炭化水素基又は炭素数5~30のヘテロ芳香族炭化水素基を表し、これらにはヒドロホルミル化反応を阻害しない置換基が結合していてもよい。このような置換基としては、ハロゲン原子や炭素原子1~20個を有するアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基などが挙げられる。

【0022】Wは炭素鎖中に酸素、窒素、硫黄原子のようなヘテロ原子を含んでもよいm個の炭化水素基を表す。Wにはさらに置換基が結合していてもよい。m₁

及びm₂は、それぞれ0~6の数を表し、m₁+m₂は2~6の整数を表す。なお、m₁又はm₂が2以上の数を表す場合には、複数のZ、R⁴及びR⁵はそれぞれ異っていてもよい。

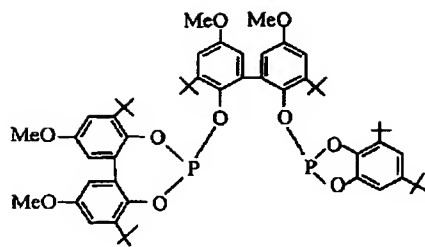
【0023】好ましくはR⁴及びR⁵は置換されていてもよいアリール基である。このようなアリール基のいくつかを例示すると、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、2,5-ジメトキシフェニル基、2,6-ジメトキシフェニル基、α-ナフチル基、3-メチル-α-ナフチル基、3,6-ジメチル-α-ナフチル基、β-ナフチル基、1-メチル-β-ナフチル基、3-メチル-β-ナフチル基等が挙げられる。一般式(3)で表されるポリホスファイトのいくつかを表-2に例示する。

【0024】

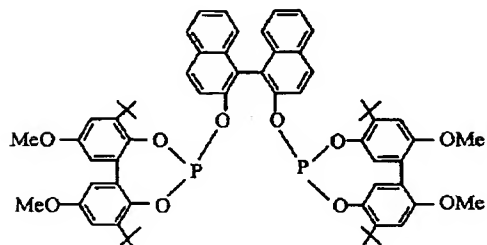
【表2】

表 - 2

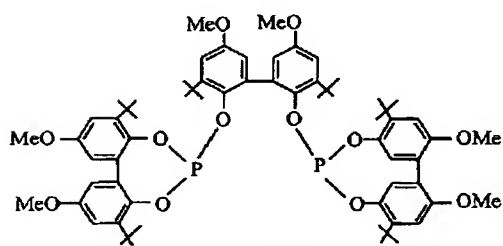
No.1



No.2



No.3

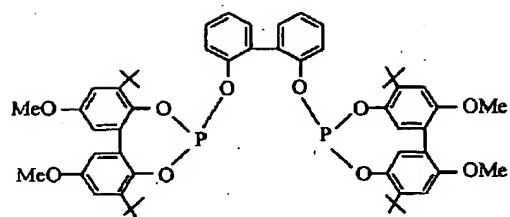


【 0 0 2 5 】

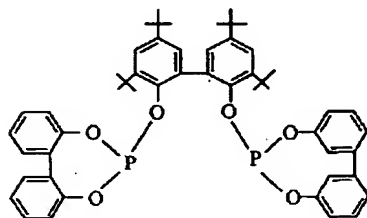
【表 3】

表-2 (つづき)

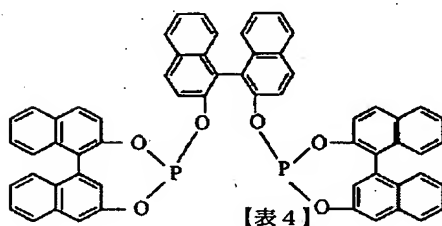
No.4



No.5



No.6

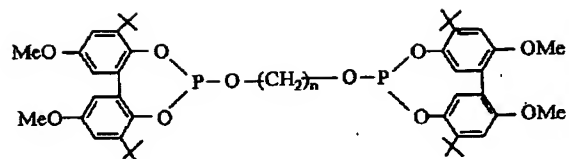


【0026】

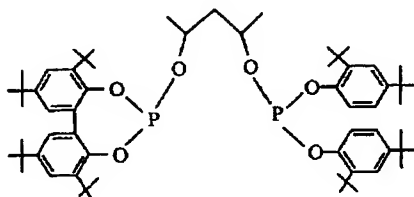
【表4】

表-2 (つづき)

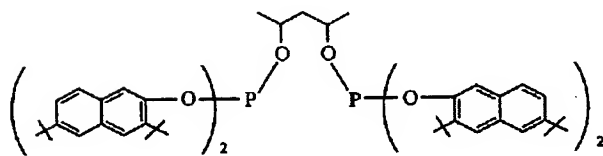
No.7



No.8



No.9

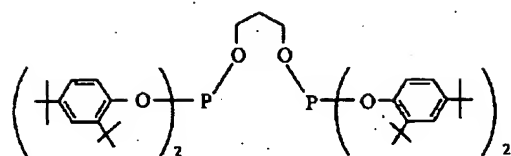


【0027】

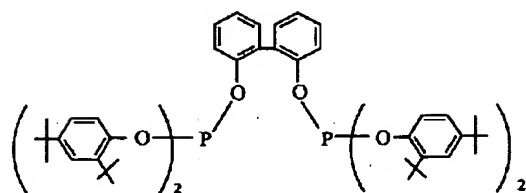
【表5】

表-2 (つづき)

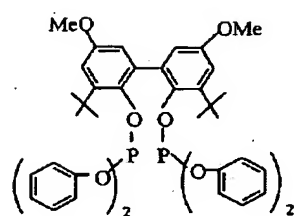
No.10



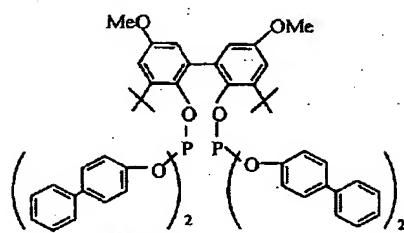
No.11



No.12



No.13

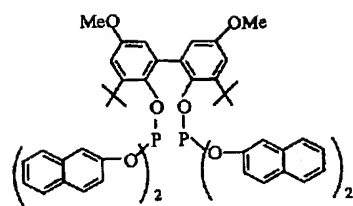


【0028】

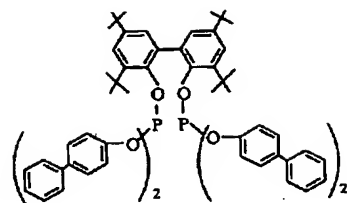
【表 6】

表-2 (つづき)

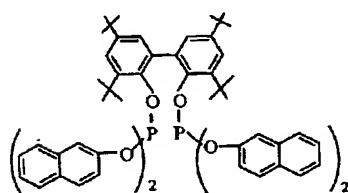
No.14



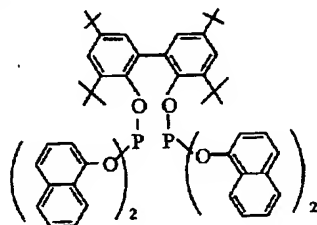
No.15



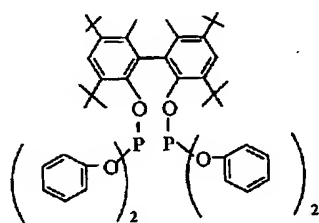
No.16



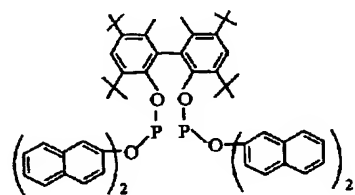
No.17



No.18



No.19

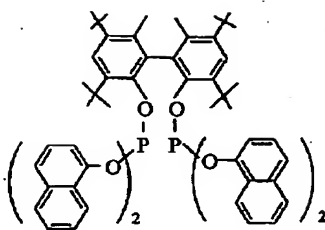


【表 7】

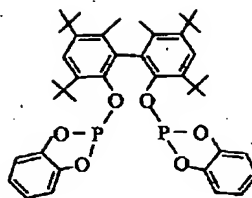
【0029】

表-2 (つづき)

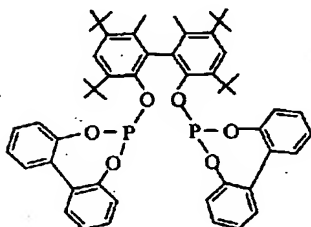
No.20



No.21



No.22



【0030】上述した有機ホスファイトの中でも、一般式(1)で表わされるリン原子を含む環状構造を有しないものが好ましく、更にはモノホスファイトを用いるのが最も好ましい。使用できる有機ホスファイト化合物の量は、ロジウム原子に対してモル比で1~200等量、好ましくは2~100等量である。

【0031】本発明においては、種々の基質と触媒の組み合わせを用いて反応することができるが、それぞれの組み合わせに対して、CO分圧の変化が、不飽和化合物の反応転化率に実質的に影響を与えない領域に、CO分圧、H₂分圧、反応温度等の条件を設定して反応を行う。全圧、CO分圧、H₂分圧、反応温度はそれぞれの反応系によって異なるため一義的に決められるものではないが、通常、全圧は1~200気圧、好ましくは10~100気圧であり、CO分圧は0.5~100気圧、好ましくは5~80気圧、更に好ましくは10~50気圧の範囲であり、H₂分圧は0.5~100気圧、好ましくは5~80気圧、更に好ましくは10~50気圧の範囲であり、反応温度は50~200℃、好ましくは80~180℃、更に好ましくは100~150の範囲である。反応温度が高い方が反応速度が大きくなるが、高すぎると副反応が顕著になるため好ましくない。

【0032】本発明では、工業的に入手容易で、かつプロセス的にも有利なCOとH₂の混合ガス(オキシガス)を用いることで、反応系中のCO分圧とH₂分圧をほぼ一定に維持しつつ反応を行うことができる。混合ガス中の水素と一酸化炭素とのモル比(H₂/CO)は通常10/1~1/10であるが、2/1~1/2の範囲

が好ましい。本発明において、CO分圧とH₂分圧の設定の仕方としては、オキシガスとCO又はH₂のガスの各々を別々に供給してもよいし、或いは、それらを混合したガスを別途供給してもよい。

【0033】本発明では、プロセス上有利であれば、適当な溶媒を存在させて反応を行うこともできるし、溶媒を添加しないで、すなわち反応基質である不飽和炭化水素や生成物又は反応系中で副生する高沸点物等を溶媒として用いることもできる。溶媒としては本反応に不活性なものが好ましく、たとえば、ヘキサン、ヘプタン等の飽和炭化水素化合物、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が好ましい例として挙げられる。使用する基質あるいは生成物との分離が困難な化合物はプロセス上溶媒として好ましくない。また、プロセス上有利であれば、適当な有機あるいは無機の添加物をさらに添加して反応を行うこともできる。従来、ロジウム-有機ホスファイト触媒を用いたヒドロホルミル化反応においては、ロジウム化合物の安定性に問題があり、反応器中にロジウム化合物が蓄積してしまう場合があったが、本発明では、反応系中に芳香族ヒドロキシ化合物類等の添加物を存在させることにより、他の条件を変えることなくロジウムの実質的な不溶化を抑制することができる。

【0034】芳香族ヒドロキシ化合物としては、1つ以上の-OH基を持った炭素数6~14の、置換又は無置換の芳香環状化合物である。具体的には、フェノール、ナフトール、レゾルシン、ヒドロキノシ、アントラセノール及びその置換体であり、中でも、炭素数1~5の炭化水素基をオルト位に置換基として有するフェノール類

が好ましく用いられる。反応系中に存在させる芳香族ヒドロキシ化合物は、上記一般式(1)中のアルコール成分である R_1 OH、 R_2 OH及び R_3 OHのいずれかと同一であるものが最も好ましい。また、反応系に存在させる際の形態としては、芳香族ヒドロキシ化合物自体を反応系に添加してもよいし、反応系中で芳香族ヒドロキシ化合物を発生する化合物の形で添加してもよい。

【0035】芳香族ヒドロキシ化合物の添加量は、ロジウムの実質的な不溶化を抑制するのに有効な量であればよいが、通常ロジウムに対してモル比で1~200、好ましくは2~100、特に好ましくは3~80の範囲であり、多すぎると転化率が低下し、Rhの析出が増える傾向にあるため好ましくない。また、その他の有機又は無機の化合物であっても、好ましいものであれば存在させることができ、上記の芳香族ヒドロキシ化合物とともに用いることもできる。

【0036】本発明は連続方式及び回分方式のいずれでも行い得るが、反応系を長時間にわたって安定に制御することができるため、連続流通反応系で反応を行うことが好ましく、滞留時間としては、通常1~8時間、好ましくは2~5時間の範囲が用いられる。反応様式としては、ロジウム錯体触媒を含む液相が収容されている反応帯域に、基質である不飽和化合物及びオキシガスを連続的に供給し、生成したアルデヒドを未反応のオキシガスと一緒に反応帯域から流出させるストリップング方式、及び反応帯域に触媒を含む反応溶媒、基質の不飽和化合物及びオキシガスを連続的に供給し、反応帯域から生成したアルデヒドを含む反応生成液を連続的に抜き出し、これから少なくとも生成したアルデヒドの一部を分離したのち、残存する触媒を含む反応溶媒を反応帯域に循環

する液循環方式のいずれでも行うことができる。

【0037】

【実施例】実施例1

ロジウムジカルボニルアセチルアセトナート $[Rh(CO)_2(acac)]$ (125 mg/L)及びトリ(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト [DBPO] (6.29 g/L)を含む混合オクテン/ α -キシレン(容積比:9/1)の混合物を攪拌型反応槽に連続的に供給し、オーバーフローにより、生成したアルデヒドを含む反応液を連続的に抜き出した。ここで使用した混合オクテンは、ブテンの二量化反応により得られたものであり、その組成は、*n*-オクテン類16%、3-メチルヘプテン類66%、3,4-ジメチルヘキセン類18%であった。このとき、反応器内の気相部分には、 $H_2/CO=1/1$ の混合ガスを常に50kg/cm²になるように連続的に供給し、また液温が140℃になるように外部よりヒーターで加熱した。反応液の平均滞留時間が1.0時間となるように供給反応液流量を設定し、反応転化率が実質的に一定となるまで反応を続けたところ、最終的なオクテン転化率は75.9%であった。

【0038】実施例2~9

反応器中の H_2 分圧、CO分圧又は平均滞留時間を変化させたこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。反応条件及び反応転化率が実質的に一定になったところでのオクテンの反応転化率を表-3に示す。また、実施例1~9の結果から、 H_2 分圧又はCO分圧の変化に対する反応転化率の変化率を算出した結果を、表-4に示した。

【0039】

【表8】

表-3

実施例	H_2 分圧 (気圧)	CO分圧 (気圧)	滞留時間 (h)	反応転化率 (%)
1	25	25	1.0	75.9
2	25	50	1.0	74.0
3	50	50	1.0	82.1
4	25	25	2.0	87.3
5	25	50	2.0	86.8
6	50	50	2.0	92.1
7	25	25	5.0	94.8
8	25	50	5.0	95.6
9	50	50	5.0	97.0

【表9】

表-4

滞留時間(h)	1.0	2.0	5.0

【0040】

H ₂ 圧変化による変化率 y (%/1気圧)	0.44	0.24	0.06
(%/10%変化)	1.09	0.61	0.15
CO ₂ 圧変化による変化率 x (%/1気圧)	-0.10	-0.02	0.03
(%/10%変化)	-0.25	-0.06	0.08
転化率 (%)	74.0-82.1	86.8-92.1	94.8-97.0

【0041】実施例10

反応温度を130℃にしたこと以外は、実施例7と同様に反応を行った。その結果、反応転化率は92.6%であった。この抜き出し液中に含まれるRh量を、ICPによるRh濃度測定を行って求めたところ、仕込み液中のRh量の95%であった。

【0042】実施例11～13

仕込み液中に2,4-ジ-tert-ブチルフェノールを加えたこと
表-5

実施例	10	11	12	13
ArOH(g/L)	0	5	25	50
転化率(%)	92.6	93.2	92.6	85.9
Rh量(%)	95	100	99	91

と以外は、実施例10と同様に反応を行った。仕込み液中の2,4-ジ-tert-ブチルフェノール(ArOH)の濃度、抜き出し液の分析による反応転化率、及び抜き出し液中に含まれるRh量の仕込み液中の量に対する比率(P h量)を表-5に示す。

【0043】

【表10】

【0044】

【本発明の効果】本発明の方法により、不飽和化合物のヒドロホルミル化反応を行うことで、工業的に入手が容

易な混合ガス(CO/H₂)を用いて、反応系中の反応速度を安定に且つ容易に制御することが可能となるため、工業的な利用価値が高いものである。

フロントページの続き

(72)発明者 中嶋 巖
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(72)発明者 佐藤 直正
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

Fターム(参考) 4G069 AA15 BA21A BA21B BA28B
BC71A BC71B BE29A BE29B
BE42B CB11
4H006 AA02 AC21 AC45 BA24 BA48
BC11 BC40 BE20 BE40
4H039 CA62 CF10 CL45

THIS PAGE BLANK (1570)